

FORMING METHOD FOR ELECTRODEPOSITION COATING FILM, CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING COMPOSITION, AND ELECTRODEPOSITION COATED ARTICLE

Patent number: JP2001019878
Publication date: 2001-01-23
Inventor: MURAMATSU KOSUKE; MURAKAMI RYOICHI;
ISHIWATARI MASARU; UKITA TSUNEO
Applicant: NIPPON PAINT CO LTD
Classification:
- international: B05D1/36; C09D201/00; C25D13/22; C09D5/44;
B05D1/36; C09D201/00; C25D13/22; C09D5/44; (IPC1-
7): C09D5/44; B05D1/36; C09D201/00; C25D13/22
- european:
Application number: JP19990194384 19990708
Priority number(s): JP19990194384 19990708

Report a data error here

Abstract of JP2001019878

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a coating film which prevents the occurrence of gas pinholes on a steel sheet, especially on a zincified steel sheet or a galvanized steel sheet, and exhibits a high throwing power by specifying the lowest film-forming temperature and electrical conductivity during coating of a cationic electrodeposition coating material. **SOLUTION:** Electrodeposition coating is conducted at a set electrodeposition coating temperature and by using a cationic electrodeposition coating material of which the lowest film-forming temperature is adjusted to in the range of ± 5 deg.C of the set electrodeposition coating temperature (preferably from -2 to 0 deg.C) and of which the electrical conductivity during coating is adjusted to 1,000-1,500 μ S/cm. The lowest film-forming temperature is adjusted to in the range of ± 5 deg.C of the set electrodeposition coating temperature e.g. by increasing the mol.wt. of a cationic substrate resin contained in the coating material, The electrical conductivity during coating is adjusted to 1,000-1,500 μ S/cm e.g. by partially reacting epoxy terminals with an alkylphenol or a carboxylic acid and cationizing with an amine to decrease the amount of cationization of the cationic substrate resin. The cationic electrodeposition coating material contains the cationic substrate resin, a curing agent, and an organic solvent.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-19878

(P2001-19878A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 D 5/44		C 0 9 D 5/44	A 4 D 0 7 5
B 0 5 D 1/36		B 0 5 D 1/36	A 4 J 0 3 8
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	
C 2 5 D 13/22	3 0 1	C 2 5 D 13/22	3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-194384

(22) 出願日 平成11年7月8日 (1999.7.8)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 村松 孝亮

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本
ペイント株式会社内

(72) 発明者 村上 良一

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本
ペイント株式会社内

(72) 発明者 石渡 賢

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本
ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電着塗膜形成方法、カチオン電着塗料組成物および電着塗装物

(57) 【要約】

【課題】特に、亜鉛鋼板又は亜鉛めっき鋼板に対するガスピンホール発生を抑制し、かつ高いつきまわり性を有する塗膜が得られるカチオン電着塗料の調整方法を提供する。

【解決手段】電着塗装において、カチオン電着塗料の最低造膜温度を電着塗装設定温度の $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内に、塗装時電導度を $1000\sim 1500\mu\text{S}/\text{cm}$ に調整された電着塗料を使用し、前記電着塗装設定温度で電着塗装する電着塗膜形成方法、この塗膜形成方法に用いるカチオン電着塗料組成物および電着塗装物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】電着塗装において、カチオン電着塗料の最低造膜温度を電着塗装設定温度の $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内に、塗装時電導度を $1000\sim 1500\mu\text{S}/\text{cm}$ に調整された電着塗料を使用し、前記電着塗装設定温度で電着塗装する電着塗膜形成方法。

【請求項2】前記最低造膜温度を、前記電着塗装設定温度の $-2\sim 0^{\circ}\text{C}$ にする請求項1記載の電着塗膜形成方法。

【請求項3】前記カチオン電着塗料が、カチオン性基体樹脂、硬化剤および有機溶剤とを含有し、請求項1または2記載の電着塗膜形成方法に用いるカチオン電着塗料組成物。

【請求項4】基材に、請求項1または2記載の電着塗膜形成方法によりカチオン電着塗膜が形成された電着塗装物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特定の最低造膜温度および塗装時電導度に調整したカチオン電着塗料による電着塗膜形成方法、この塗膜形成方法に用いるカチオン電着塗料組成物およびこの電着塗膜形成方法によりカチオン電着塗膜が形成された電着塗装物に関する。

【0002】

【従来の技術】カチオン電着塗料は、自動車ボディーや部品の下塗りに用いられており、一般にカチオン性基体樹脂、硬化剤および中和剤等を含む樹脂分散体と、顔料分散樹脂および顔料を含む顔料分散ペーストとを水性媒体中に分散して提供される。

【0003】亜鉛めっき鋼板にカチオン電着塗装した場合、電着塗膜面にクレーター状の異常が発生することがある。カチオン電着塗料では、塗装初期に、水の電気分解で発生した水素ガスが析出膜間に存在しており、電着が進むに従って膜抵抗が増加し、塗膜にかかる電圧が水素ガス放電電圧より大きくなると火花放電が起こり、放電熱によって放電近傍の塗膜の樹脂が硬化し、塗膜の熱フローが不十分となってクレーター状の異常として残る現象が見られる。このクレーター状の異常はガスピンホールと呼ばれ、このガスピンホールの発生を抑制できる性質をガスピンホール性という。

【0004】ガスピンホール性は、水素ガス放電電圧が低い亜鉛鋼板、亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板等の被塗物を用いた場合、特に問題となる。ガスピンホール性を向上するために、溶剤等を添加して柔軟な析出塗膜を形成し、発生した水素ガスを抜け易くする方法が、特開昭60-60169号公報および特開昭63-107786号公報に記載されている。しかし、これらの方法では、逆につきまわり性が低下するという問題点が生じていた。つきまわり性とは、電極部から遠い所の電着膜が十分に形成されずに薄膜となるが、この薄膜

部の膜厚を厚くする性能のことを示す。

【0005】そこで、ガスピンホールの発生を防止し、つきまわり性等の性能に悪影響することのない電着塗料が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、鋼板、特に亜鉛鋼板または亜鉛めっき鋼板に対するガスピンホール発生を抑制し、かつ高つきまわり性塗膜が得られる電着塗膜形成方法、この方法に用いられるカチオン電着塗料組成物およびこの方法で電着塗膜が形成された電着塗装物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題に鑑み鋭意研究した結果、本発明に至った。課題を解決するための手段は、下記である。

【0008】1. 電着塗装において、カチオン電着塗料の最低造膜温度を電着塗装設定温度の $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内に、塗装時電導度を $1000\sim 1500\mu\text{S}/\text{cm}$ に調整された電着塗料を使用し、上記電着塗装設定温度で電着塗装する電着塗膜形成方法。

2. 上記最低造膜温度を、上記電着塗装設定温度の $-2\sim 0^{\circ}\text{C}$ にする上記記載の電着塗膜形成方法。

3. 上記カチオン電着塗料が、カチオン性基体樹脂、硬化剤および有機溶剤とを含有し、上記記載の電着塗膜形成方法に用いるカチオン電着塗料組成物。

4. 基材に、上記記載の電着塗膜形成方法によりカチオン電着塗膜が形成された電着塗装物。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

【0010】電着塗膜形成方法

本発明の電着塗膜形成方法は、最低造膜温度を電着塗装設定温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内に調整したカチオン電着塗料を使用する。上記最低造膜温度が、電着塗装設定温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内であると、電着塗膜形成時に発生する水素ガスが抜け易くなり、ガスピンホール性がよくなると推測される。上記範囲を外れると、ガスピンホールが発生する。また最低造膜温度が、電着塗装設定温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内でも、上記最低造膜温度が、電着塗装設定温度より低い場合には、高い場合に比べて作業性、特に研ぎムラの点で、極めて良好の結果が得られる。好ましくは上記最低造膜温度を電着塗装設定温度の $-2\sim 0^{\circ}\text{C}$ である。

【0011】本明細書で、最低造膜温度とは電着塗料浴の温度と膜厚の関係において、膜厚が極小値に対応する電着塗料浴の温度をいう。また電着塗装設定温度とは、電着塗装ラインにおいて電着浴の液温度として設定する温度をいう。

【0012】上記最低造膜温度を、電着塗装設定温度の $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内に調整するには、上記電着塗料に含まれるカチオン性基体樹脂の分子量を高くする方法、硬化剤として含まれるブロックポリイソシアネート系硬化剤のポリ

イソシアネート成分を芳香族系ポリイソシアネートまたは脂環族系ポリイソシアネートを用いる方法、さらにはカチオン性基体樹脂および硬化剤からなるビヒクルの塗膜形成時のフロー性を良好にするために高沸点溶剤量を減少する方法があり、これら方法の一種またはこれらの方法を組み合わせた調整によって達成される。

【0013】本発明の電着塗膜形成方法は、上記最低造膜温度を調整するとともに、塗装時電導度を1000～1500 μ S/cmに調製したカチオン電着塗料を使用する。電着塗装時に電着塗料に電圧を印加すると、電圧印加直後に大きな電流が流れた後に急減し、その後は漸減して定常電流となる。水素ガス起因の放電は、この電圧印加直後に流れる電流量が多いほど起こり易いことが確認されている。従って、塗装時の電着塗料の電導度を下げて流れる電流量を抑えれば、ガスピンホールの発生を抑制することができる。ところが電導度が、低すぎると電極部から遠い所に電流が流れにくくなり、つきまわり性が悪くなる。そのため上記電着塗料の塗装時電導度を1000～1500 μ S/cmに調整することにより、ガスピンホール性は、さらに向上し、高いつきまわり性が得られる。塗装時電導度が1000 μ S/cm未満では、つきまわり性が悪くなり、1500 μ S/cmを越えるとガスピンホールが発生する。より好ましい塗装時電導度は1050～1250 μ S/cmである。

【0014】塗装時電導度を1000～1500 μ S/cmに調整するには、エポキシ末端をアルキルフェノールまたはカルボン酸で一部反応させた後、アミンでカチオン化してカチオン性基体樹脂のカチオン化量を小さくする方法、またはカチオン性基体樹脂をカチオン化する際に反応させるアミンの未反応物（フリーアミン）を減少させる方法がある。さらに電着塗料をUFろ過することにより、電導度を調整することもできる。例えば電導度を上記範囲に調整するには、エポキシ樹脂をアミノ化して得られるアミノ変性エポキシ樹脂を基体樹脂として用いる場合は、グリシジル基とアミンの反応当量比率を1.0/0.7～1.0/0.9の範囲にする。また、上記アミノ化後、例えばジイソシアネートの1官能基のみを2-エチルヘキシルセロソルブ等のブロック剤でブロックしたハーフブロックポリイソシアネートを加えてフリーアミンを消失させれば、さらに調製が容易である。

【0015】本発明の電着塗膜形成方法は、上記調整したカチオン電着塗料をカチオン電着塗装によって、導電性のある基材の表面上に上記電着塗装設定温度で電着塗装する方法である。カチオン電着塗装は、従来行われている方法と同様な方法が適用できる。ただし、本発明では、上記調整方法により調整された電着塗料を使用する工程と、上記電着塗装設定温度で電着塗装する工程とを含み、順次経る必要がある。具体的には、使用するカチオン電着塗料の最低造膜温度を、電着塗装設定温度に対

して $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内に、好ましくは $-2\sim 0^{\circ}\text{C}$ に設定する必要がある。塗装条件としては、固分濃度が5～40重量%、好ましくは15～25重量%となるように、脱イオン水で希釈し、さらに、pHを5.5～8.5の範囲内の上記カチオン電着塗料からなる電着浴を、電着塗装設定温度 $20^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$ で、印加電圧100～450Vの条件で行うことができる。電着塗装の乾燥膜厚は、5～40 μm 、好ましくは、10～30 μm の範囲内が適当である。また、電着塗膜の焼付け温度は、一般に100～200 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、140～180 $^{\circ}\text{C}$ で10～30分間の範囲で焼き付けることが適している。

【0016】カチオン電着塗料組成物

本発明の電着塗膜形成方法に用いるカチオン電着塗料は、カチオン性基体樹脂、硬化剤および有機溶剤とを含有する。

【0017】上記カチオン性基体樹脂は、カチオン電着塗料に用いる樹脂であれば、特に限定ず、例えばアミノ基含有モノマーを共重合またはグラフト重合した樹脂、エポキシ基含有ポリマーにアミンを付加した樹脂、エポキシ基含有ポリマーをオニウム塩化した樹脂、ジカルボン酸とポリアミンとの反応生成樹脂、マレイン化ポリマーにアミンを付加した樹脂、イソシアネート含有ポリマーにアミンを付加した樹脂、オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂をアミン化した樹脂等が挙げられる。

【0018】上記カチオン性基体樹脂の例示中好ましいものは、アミノ基含有樹脂である。具体的には、1級または2級の水酸基と、1級、2級または3級のアミノ基とを含み、アミノ価が30～100、より好ましくは、40～80で、かつ平均分子量が200～20000のアミノエポキシ樹脂、アミノポリ（メタ）アクリレート樹脂、およびアミノポリウレタン樹脂である。上記カチオン性基体樹脂に含まれる水酸基およびアミノ基は、それぞれ1種類でもよいし、2種類以上でもよい。アミノ価が30未満の場合は、安定なエマルションを得にくく、100を越えると、電導度が高くなりガスピンホール性が低下したり、クーロン効率の低下や再溶解性等の電着塗装作業性に問題が生じるおそれがある。

【0019】上記カチオン性基体樹脂の例示中、分子内にオキサゾリドン環を含む変性エポキシ樹脂を用いることも好ましい。この変性エポキシ樹脂は、ジイソシアネート化合物を反応させたビスウレタン化合物あるいは他の活性水素化合物を反応させたヘテロウレタン化合物と、エポキシ樹脂とを脱アルコール反応させることにより得ることができる。オキサゾリドン環を含む変性エポキシ樹脂を基体樹脂として用いれば、加熱減量に起因する電着塗膜のやせが起りにくくなる。

【0020】上記硬化剤は、ブロックポリイソシアネート系硬化剤が好ましい。最低造膜温度を電着塗装設定温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内に調整するためには、上記の通り芳香族系ポリイソシアネートまたは脂環族系ポリイソシアネート

が好ましく、これらポリイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基をブロック剤により完全ブロック化または部分ブロック化する。

【0021】上記ポリイソシアネート化合物としては、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、シクロペンタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2, 5(2, 6)-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタンビス(イソシアネートメチル)等の脂環族系ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族系ジイソシアネートが好ましい。また、これらの好ましいポリイソシアネート化合物と併用してよいポリイソシアネート化合物としては、キシリレンジイソシアネート、ジイソシアネートジエチルベンゼン等の芳香脂肪族系ジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のアルキレンジイソシアネート類、トリイソシアネートトルエン等のトリイソシアネート類、ジフェニルジメチルメタンテトライソシアネート等のテトライソシアネート類、トリレンジイソシアネートの2量体または3量体等の重合ポリイソシアネート類、上記各種ポリイソシアネート化合物にエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA、ヘキサントリオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ヒマシ油、トリエタノールアミン等の低分子活性水素含有有機化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物等が挙げられる。

【0022】上記ブロック化に用いるブロック剤としては、フェノール類、ラクタム類、オキシム類、アルコール類、アミノアルコール、アミン類あるいはイミド類、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等の活性メチレン含有化合物、メルカプタン類、酸アミド類、イミダゾール類、尿素類、カルバミン酸塩類、亜硫酸塩類等が挙げられる。

【0023】上記ブロックポリイソシアネート硬化剤のブロック剤の解離に解離触媒を用いる場合は、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫オキシド、ジオクチル錫などの有機錫化合物や、N-メチルモルホリンなどのアミン類、酢酸の鉛やストロンチウム、コバルト、銅などの金属塩が使用できる。解離触媒の濃度は、カチオン電着塗料中の塗膜形成樹脂(基体樹脂と硬化剤の合計)100固形分重量部に対し0.1~6重量部である。

【0024】上記カチオン電着塗料は、基体樹脂/硬化剤固形分比が、好ましくは50/50~90/10、より好ましくは60/40~80/20である。上記割合から外れると、硬化性に問題を生じるおそれがある。

【0025】上記カチオン電着塗料の中和・水溶化は、

カチオン性基体樹脂および硬化剤を、辛酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、アクリル酸などの水溶性有機酸または塩酸、リン酸、スルファミン酸などの無機酸を中和剤として含む水性媒体中に分散することによって行われる。

【0026】上記カチオン電着塗料は、水を溶媒とするが最低造膜温度を調整する有機溶剤として、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、2-エチルヘキシルセロソルブ、n-ヘキシルセロソルブ、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、エチレングリコールジメチルエーテル、ジアセトンアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メトキシブタノール、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の水混和性の有機溶剤やキシレン、トルエン、メチルイソブチルケトン、ヘキサン、四塩化炭素、2-エチルヘキサノール、イソホロン、シクロヘキサン、ベンゼン等の水不混和性の有機溶剤を用いる。好ましくは、高沸点溶剤を用い、その含有比率を低くすることにより、所望の最低造膜温度とすることができる。そのための好ましい有機溶剤は、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、2-エチルヘキシルセロソルブ、n-ヘキシルセロソルブであり、有機溶剤の量は、塗膜形成樹脂(基体樹脂と硬化剤の合計)100固形分重量部当たり、0.1~10重量部が好ましい。

【0027】上記カチオン電着塗料は、上記成分の他に、必要に応じて架橋性樹脂粒子、顔料および各種添加剤を含んでもよい。上記架橋性樹脂粒子を加えることにより、塗装される基材のエッジ部の膜厚保持効果を促進することができる。上記架橋性樹脂粒子としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等のいずれの樹脂であってもかまわないが、製法の容易さからアクリル樹脂を用いた架橋性粒子であることが特に好ましい。平均粒径は、0.02~30μmの粒子が好ましい。また上記顔料として酸化チタン、ベンガラ、カーボンブラック等の着色顔料、ケイ酸アルミニウム、沈降性硫酸バリウム等の体質顔料、およびリンモリブデン酸とアルミニウム、第二鉄、チタニウム、ジルコニウム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、珪素等の二価または三価金属塩との塩であるリンモリブデン酸塩、トリポリリン酸、メタリン酸、ピロリン酸等と上記の二価または三価金属塩との塩である縮合りん酸塩、具体的にはトリポリリン酸二水素アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、ピロりん酸第二鉄等の防錆顔料を添加することもできる。顔料を添加するに際しては、顔料分散用樹脂を用いてもよい。

【0028】電着塗装物

本発明の塗装物は、上記電着塗膜形成方法で得られる。上記工程を順次経ることによって、ガスピンホール発生が抑制され、かつ高いつきまわり性を有する塗膜が得ら

れ、高外観で高耐食性の電着塗装物となる。得られた電着塗装物は、目的、用途に応じて、中塗塗膜と上塗塗膜を、または上塗塗膜を順次形成して用いることができる。

【0029】

【実施例】次に、本発明を実施例および比較例を挙げてさらに具体的に説明するが本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0030】製造例1

還流冷却器、攪拌機、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた5つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート222部、メチルイソブチルケトン（以下「MIBK」と略す。）99部、およびジブチル錫ジラウレート0.2部を仕込み、50℃へ昇温し、これにメチルエチルケトオキシム174部を内温が70℃を越えないように保って滴下した。滴下終了後、IRスペクトルによりイソシアネート基のピークが消失するまで70℃に1時間保持した後、冷却し、ブロックポリイソシアネート硬化剤を調製した。固形分は80%であった。

【0031】製造例2

別に用意した製造例1と同じ反応容器に、エポキシ当量188の液状エポキシ樹脂（ダウケミカル社製、商品名「DER-331J」）681重量部、ビスフェノールA269部、ノニルフェノール88部およびMIBK115部を仕込み、140℃に加温して完全に溶解させた。反応触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾール2%溶液（キシレン98%）5部を加えた後、140～150℃で反応させ、エポキシ当量1210を終点と*

製造例6

成 分	重量部	固形分量
2-エチルヘキサノールハーフブロック化トルエンジイソシアネート（MIBK中）	320.0	304
ジメチルエタノールアミン	87.2	87.2
乳酸水溶液	117.6	88.2
エチレングリコールモノブチルエーテル	39.2	-

上記組成に従って、適当な反応容器を用い、室温で2-エチルヘキサノールハーフブロック化トルエンジイソシアネート（MIBK中）をジメチルエタノールアミンに加えた。混合物は発熱し、これを1時間攪拌した。次い※

成 分	重量部	固形分量
ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量193～203、シェル・ケミカル・カンパニー社製、商品名「エボン829」）	710.0	681.2
ビスフェノールA	289.6	289.6
2-エチルヘキサノールハーフブロック化トルエンジイソシアネート（MIBK中）	406.4	386.1
四級化剤	496.3	421.9
脱イオン水	71.2	-
エチレングリコールモノブチルエーテル	1584.1	-

上記組成に従って、ビスフェノールA型エポキシ樹脂お

*してMIBK146部を加えた後、105℃まで冷却させた。次いで、n-メチルエタノールアミン47部、ジエチレントリアミンのメチルイソブチレンケチミン（73%MIBK溶液）54部を添加し、120℃で1時間保温し、カチオン性基体樹脂を得た。

【0032】製造例3

製造例2で得たカチオン性基体樹脂1405部に、製造例1で得た硬化剤340部およびn-ヘキシルセロソルブ55部を90℃で30分混合し、88%蟻酸14.6部で中和した後、脱イオン水1985.4部でゆっくり希釈し、減圧下で有機溶剤を除去し、固形分36.0%のエポキシエマルションXを得た。

【0033】製造例4（比較例用）

製造例2で得たカチオン性基体樹脂1405部に、製造例1で得た硬化剤340部およびn-ヘキシルセロソルブ140部を70℃で30分混合し、88%蟻酸16.7部で中和した後、脱イオン水1898部でゆっくり希釈し、減圧下で有機溶剤を除去し、固形分36.0%のエポキシエマルションYを得た。

20 【0034】製造例5（比較例用）

製造例2で得たカチオン性基体樹脂1405部に、製造例1で得た硬化剤340部およびn-ヘキシルセロソルブ55部を70℃で30分混合し、88%蟻酸20.9部で中和した後、脱イオン水1979部でゆっくり希釈し、減圧下で有機溶剤を除去し、固形分36.0%のエポキシエマルションZを得た。

【0035】

※で、乳酸を仕込み、さらにブチルセロソルブを反応混合物を65℃で約半時間攪拌し、四級化剤を得た。

【0036】

よびビスフェノールAを適当な反応容器に仕込み、窒素

雰囲気下150～160℃へ加熱した。初期発熱反応が起こった。反応混合物を150～160℃で約1時間反応させ、次いで、120℃へ冷却後、2-エチルヘキサノールハーフブロック化トルエンジイソシアネートを加えた。反応混合物を110～120℃に約1時間保ち、次いで、ブチルセロソルブを加えた。次いで、85～95℃に冷却して均一化し、さらに先に製造しておいた四級化剤を加えた。酸価が1になるまで混合物を85～95℃に保持し、顔料分散用ワニスを得た。樹脂固形分は50%であった。

【0037】製造例7

製造例6で得た顔料分散用ワニス50部、脱イオン水93部、カーボンブラック1.8部、ジブチル錫オキサイド7部、カオリン20部、ケイ酸鉛6部および二酸化チタン72.2部を混合し、サンドグラインドミルで分散し、粒度10μm以下になるまで粉碎して顔料分散ペーストを得た。

【0038】実施例1～3、比較例1～2

上述した製造例で得たエマルジョンX、YまたはZ、顔料分散ペーストおよび脱イオン水を表1に示す組成に従って配合し、実施例1～3および比較例1～2の希釈塗料を得た。なお実施例2の塗料は、実施例1の塗料をUFろ過によって、ろ液を15%抜き取り、抜き取った量を純水で補給することにより電導度を1100μS/cmに調整した塗料を使用した。各希釈塗料の最低造膜温度、塗料電導度、固形分、電着塗装設定温度および各希釈塗料のガスピンホール性、つきまわり性および作業性についての評価結果を表1に示す。なお、ガスピンホール性、つきまわり性および作業性による評価方法は後述の通りである。

【0039】(ガスピンホール性) 化成処理を行った合金化溶融亜鉛めっき鋼板に、200V、220V、240V、260V、280V、300Vへそれぞれ5秒で昇圧後、175秒で各実施例または比較例の塗料を電着した後、水洗し、160℃で10分間焼き付けし、塗面状態を観察した。クレーターが発生した電圧が高いほどガスピンホール性が良いと評価できる。

【0040】(つきまわり性) つきまわり性は、いわゆる4枚ボックス法により評価した。すなわち、図1に示*

*すように、4枚のリン酸亜鉛処理鋼板(JIS G 3141 SPCC-SDのサーフダインSD-5000(日本ペイント社製)処理)11～14を、立てた状態で間隔20mmで平行に配置し、両側面下部および底面を布粘着テープ等の絶縁体で密閉したボックス10を用いる。なお、鋼板14以外の鋼板11～13には下部に8mmφの貫通穴15が設けられている。このボックス10を、図2に示すように各実施例または比較例の電着塗料21を入れた電着塗装容器20内に浸漬し、各貫通穴15からのみ希釈塗料21がボックス10内に侵入するようにする。そして、各鋼板を電氣的に接続し、最も近い鋼板11との距離が150mmとなるように対極22を配置した。各鋼板11～14を陰極、対極22を陽極として電圧を印加して鋼板にカチオン電着塗装を行った。塗装は、印加開始から5秒間で鋼板11のA面に形成される塗膜の膜厚が20μmに達する電圧まで昇圧し、その後175秒間その電圧を維持することにより行った。このときの電着塗装設定温度は28℃に調節した。塗装後の各鋼板は、水洗した後、160℃で20分間焼き付けし、空冷後、対極22に最も近い鋼板11のA面に形成された塗膜の膜厚と、対極22から最も遠い鋼板14のG面に形成された塗膜の膜厚とを測定し、膜厚(G面)/膜厚(A面)の比(G/A値)によりつきまわり性を評価した。この値が大きいほどつきまわり性が良いと評価できる。

【0041】(作業性) 上記つきまわり性の評価に使用したものと同一リン酸亜鉛処理鋼板の中央部に幅約2cm、長さ10cmの範囲を、#400の研磨紙で水研し、研ぎ滓が残らないよう水洗後、十分に乾燥させた後、乾燥膜厚が20μmとなるように印加電圧200～250V、3分間、各実施例、比較例での塗装設定温度で電着塗装を行い、塗装後の各鋼板は、水洗した後、160℃で20分間焼き付けし、空冷後、塗膜外観を目視判定し、以下の判定基準で判定した。

○…研ぎムラなし

△…多少研ぎムラが認められる

×…研ぎムラが顕著に認められる

【0042】

【表1】

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
塗料	エポキシエマルジョン(g)	X 384	384	384	—	—
		Y —	—	—	384	—
		Z —	—	—	—	442
	顔料分散ペースト(g)	117	117	117	117	135
	脱イオン水(g)	499	499	499	499	423
	合計(g)	1000	1000	1000	1000	1000
	最低造膜温度(℃)	27	29	27	20	27
	塗装時電導度(μS/cm)	1230	1100	1230	1390	1800
	固形分(%)	20.0	19.8	20.0	20.0	23.0
	塗装設定温度(℃)	30	30	25	30	30
評価	ガスピンホール性(V)	300以上	300以上	300以上	220	240
	つきまわり性	0.58	0.62	0.60	0.30	0.49
	作業性(研ぎムラ)	○	○	△	○	○

【0043】表1の結果から明らかなように、本実施例 50 1～3は、カチオン電着塗料の最低造膜温度を、電着塗

11

装設定温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内に、塗装時電導度を $1000\sim 1500\mu\text{S}/\text{cm}$ に調整したことにより、電着塗膜形成時に発生する水素ガスが抜け易くなり、ガスピンホール性がよくなり、かつ高いつきまわり性を有する塗膜が得られた。また実施例1および2は、最低造膜温度が、電着塗装設定温度より低いので作業性、特に研ぎムラの点で、極めて良好の結果も得られた。一方、比較例1では、カチオン電着塗料の最低造膜温度が、電着塗装設定温度の $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内から外れているため、比較例2では、塗装時電導度を $1000\sim 1500\mu\text{S}/\text{cm}$ が外れているため、ガスピンホール性、つきまわり性ともに良くない結果となった。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、カチオン電着塗料の最低造膜温度を、電着塗装設定温度の $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内に、塗装時電導度を $1000\sim 1500\mu\text{S}/\text{cm}$ に調整することにより、電着塗膜形成時に発生する水素ガスが抜け易くなり、ガスピンホール性がよくなり、ガスピンホール*

12

*発生が抑制され、かつ高いつきまわり性を有する塗膜が得られるカチオン電着塗料の塗膜形成方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

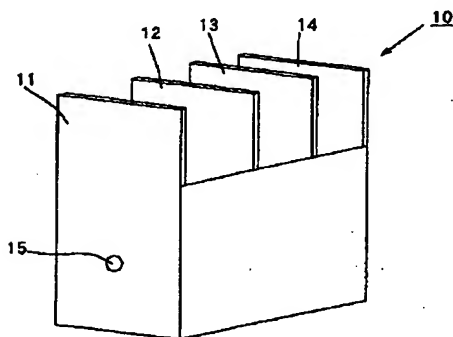
【図1】つきまわり性を評価する際に用いるボックスの一例を示す斜視図である。

【図2】つきまわり性の評価方法を示す説明図である。

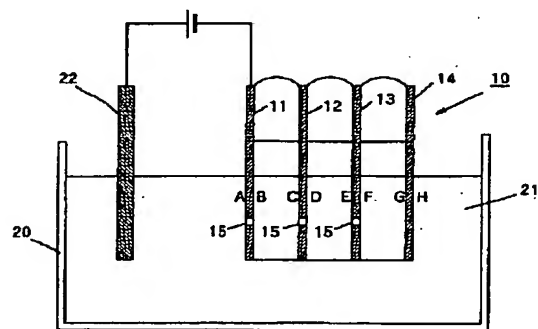
【符号の説明】

- 10 ボックス
- 11 リン酸亜鉛処理銅板
- 12 リン酸亜鉛処理銅板
- 13 リン酸亜鉛処理銅板
- 14 リン酸亜鉛処理銅板
- 15 貫通穴
- 20 電着塗装容器
- 21 電着塗料
- 22 対極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 浮田 恒夫
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

Fターム(参考) 4D075 BB89X BB89Y DC12
4J038 CG081 DB001 EA011 KA03
KA06 NA20 PA04